

## 용액연소합성법을 이용한 $\text{LaFeO}_3$ 분말 합성 및 탄소 연소 특성

강대식 · 이태근 · 황연<sup>†</sup> · 배광현\* · 조성백\*

서울산업대학교 신소재공학과, 친환경소재제품인력양성센터

\*한국지질자원연구원, 자원활용소재연구부

### Solution Combustion Synthesis of $\text{LaFeO}_3$ Powders and Their Carbon Ignition Property

Dae Sik Kang, Tae-Kun Lee, Yeon Hwang<sup>†</sup>, Kwang-Hyun Bae\* and Sung-Baek Cho\*

Department of Materials Science & Engineering, Eco-Product & Materials Education Center,  
Seoul National University of Technology, Seoul 139-743, \*Korea Institute of Geoscience &  
Mineral Resources, Minerals & Materials Processing Division, Daejeon 305-350

(2007년 7월 4일 받음, 2007년 7월 12일 최종수정본 받음)

**Abstract**  $\text{LaFeO}_3$  powders were prepared as the oxidation catalyst materials to reduce the emission of particulate matters from diesel engine and their catalytic effects on the oxidation of carbon were investigated. Solution combustion method was employed for the powder synthesis, which uses highly exothermic and self-sustaining reactions. In this study  $\text{LaFeO}_3$  powders were synthesized at  $400^\circ\text{C}$  as varying the ratio ( $\Phi$ ) of fuel (citric acid) and oxidizer (metal nitrate), and their phase and carbon ignition property were examined. As  $\Phi$  decreases, the crystallinity of synthesized  $\text{LaFeO}_3$  powders enhanced. By calcining at  $700^\circ\text{C}$ , all the powders synthesized at various  $\Phi$  fully crystallized. The calcined  $\text{LaFeO}_3$  powders showed carbon ignition temperature as low as  $501\sim 530^\circ\text{C}$ , which implied the decrease of the ignition temperature by  $120\sim 150^\circ\text{C}$ .

**Key words** Solution combustion synthesis,  $\text{LaFeO}_3$  powder, Carbon ignition, Particulate matter.

### 1. 서 론

최근 환경 문제가 대두 되고 있는 가운데 자동차 배기가스에 대한 규제가 날로 엄격해 지면서 배출규제에 맞추기 위한 기술이 중요해지고 있다. 특히 디젤 엔진의 연소특성으로 인한  $\text{NO}_x$ 와 입자상 물질(PM; Particulate Matter)의 처리가 심각한 문제가 되고 있다. 22005 EU 규제에 의하면 PM을 걸러내는 필터(DPF; Diesel Particulate-matter Filter)는 배기가스에서 나오는 PM의 양을  $0.025 \text{ g/km}$  이하로 줄여야 한다.<sup>1)</sup>

PM을 저감시키기 위한 방법 중의 하나로 연료 내에 첨가물을 넣어 PM의 연소온도를 낮추는 방법이 있는데, 예를 들어 Ce를 기반으로 한 첨가제를 연료에 첨가하면 PM의 연소 온도가  $550\sim 600^\circ\text{C}$ 에서  $450^\circ\text{C}$ 정도로 감소한다.<sup>2)</sup> 그러나 이 방법을 사용하려면 추가적인 연료분사장치 기술과 첨가제를 저장 할 공간이 필요하고 일정 거리 이상 주행 시 주기적인 청소가 필요하다는 단점이 있다. 다른 방법으로 DPF에 촉매필터를 사용하는 방법이

있는데 촉매필터의 경우 공간 소비가 적고 배출 가스의 압력을 낮추는 장점이 있다. 예를 들어  $\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ 와  $\text{LaCr}_{0.9}\text{O}_3$ 를 촉매로 사용하여 soot의 연소 온도를 측정 한 것으로  $\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ 의 경우  $380$ ,  $\text{LaCr}_{0.9}\text{O}_3$ 의 경우  $460^\circ\text{C}$ 로 알려져 있다.<sup>1)</sup> 또한 SiC에 soot를 첨가하면  $574^\circ\text{C}$ 에서 연소가 되지만,  $\text{MoO}_3$  또는 여러 molybdate를 촉매로 사용하여 soot의 연소온도를 측정 한 결과로  $\text{CuMoO}_x$ 가 가장 낮은 온도인  $430^\circ\text{C}$ 에서 soot가 연소되었으며 그 외  $\text{MoO}_3$ , Cr, Ba, Bi, Mn의 molybdate의 순서로 연소온도가 증가하게 된다.<sup>3)</sup>

$\text{ABO}_3$  화학식을 가지는 페로브스카이트 구조의 금속산화물은 란타네 또는 알칼리 토류 금속과 전이금속 또는 귀금속으로 구성되어 있는데 이 구조의 촉매는 일정한 조건에서 귀금속과 견줄만한 산화력을 가지므로<sup>4)</sup> 탄소의 연소 촉매로서 다양하게 연구되고 있다. 본 연구에서는 페로브스카이트 구조를 가지는 물질 중의 하나인  $\text{LaFeO}_3$  분말을 제조하고 그 탄소 연소 특성을 알아보았다. 가격 면으로 저렴한 metal nitrate를 이용하고, 쉽게 얻을 수 있는 유기물을 연료로 하며, 저온에서 높은 발열 반응으로 자전 연소하여 산화물을 얻는 방법<sup>1,5)</sup>인 용액연소법을 이용하였다.

<sup>†</sup>Corresponding author

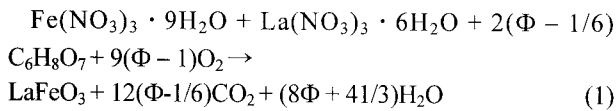
E-Mail : yhwang@snut.ac.kr (Y. Hwang)

용액연소법은 페라이트, 지르코니아, 페로프스카이트 화합물 등의 합성에 적용되었는데,<sup>6-8)</sup> 유기물 연료로는 글리신(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>), 히드라진(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 시트르산(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>), 알라닌(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>), 글리세롤(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>) 등이 사용된다.<sup>2,9)</sup> 본 연구에서 용액연소법으로 합성 시 사용한 연료는 시트르산이며, 연료와 nitrate 원료의 비율을 변화시키면서 LaFeO<sub>3</sub> 분말을 합성하였다. 합성된 분말을 평가하기 위해 TG/DTA 및 XRD 분석을 행하였고, 합성된 LaFeO<sub>3</sub> 분말이 탄소를 연소시키는 온도를 측정하기 위하여 10 wt%의 인공 soot를 첨가하여 TGA 분석을 하였다.

### 2. 실험 방법

LaFeO<sub>3</sub>의 분말을 합성하기 위하여 원료로 Fe-nitrate (Riedel-deHaen, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O)와 La-nitrate(Fluka, La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O)를 사용하였고 연료는 시트르산(Fluka, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>)을 사용하였다.

자전연소의 반응은 다음과 같다.



여기에서 연료가 되는 시트르산과 nitrate 원료(산화제)의 비율(Φ)을 조절(F=0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2)하여 분말을 제조하였다.

각 Φ값에 대하여 Fe-nitrate와 La-nitrate 및 시트르산의 중량%를 (1)식에 의하여 계산한 후, 원료 혼합물 5g을 증류수 5 mL에 넣고 교반하였다. 용액을 hot plate에서 가열 하면서 증류수가 증발되어 점성이 있는 액상으로 변화된 후 400°C로 유지된 전기로 안에서 10분간 반응시키고 공랭 하여 LaFeO<sub>3</sub> 분말을 얻었다.

용액연소 도중 일어나는 반응온도와 질량의 변화량을 측정하기 위하여 점성상태의 액상을 전기건조기에서 100°C로 건조하여 TG/DTA(Shimadzu, TA-50 Series)를 분석하였다. 합성된 LaFeO<sub>3</sub> 분말의 결정상을 알아보기 위해 XRD(Rigaku Denki, D/max-C)분석을 하였다.

용액연소법으로 합성된 LaFeO<sub>3</sub>가 탄소의 연소 촉매로 적합 한지 평가하기 위하여 합성된 분말에 10 wt%의 탄소(Degusa, Printex U Artificial Soot)를 첨가하여 800°C까지 TGA를 측정하였다.

용액연소법으로 합성된 LaFeO<sub>3</sub> 분말은 탄소를 함유하고 있으므로 이를 700°C에서 20분간 하소하여 제거하였다. 하소된 LaFeO<sub>3</sub> 분말의 상분석 및 탄소 연소 특성을 위와 동일한 방법으로 행하였다. 탄소 연소 특성의 비교를 위하여 7 wt% 탄소를 첨가한 물라이트에 대하여 TGA 분석을 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

본 연구에서 Fe-nitrate와 La-nitrate를 출발 원료로 하고 시트르산을 연료로 사용하여 LaFeO<sub>3</sub> 분말을 합성하였다. 용액연소법을 사용하여 연료와 산화제(여기서는 원료인 금속의 nitrate)의 비율(Φ)을 조절하여 합성된 LaFeO<sub>3</sub> 분말이 탄소 연소 촉매로 적합한지 평가 하고자 합성시의 연소 반응이 일어나는 온도와 질량 변화를 TG/DTA를 이용하여 측정하여 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다. DTA 실험결과 Φ=0.8일 때 173°C, Φ=0.9일 때 171°C, Φ=1.0일 때 167°C, Φ=1.1일 때 164°C, Φ=1.2일 때 163°C에서 발열 반응이 일어났으며 Φ가 증가 할수록 반응 온도점이 내려가는 경향을 보이고 있다. 이는 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O 및 Fe-citrate와 시트르산을 원료로 사용하여 Pechini 법으로 LaFeO<sub>3</sub>를 제조한 경우의 반응 온도인 550°C<sup>10)</sup>에 비해서 상당히 낮은 온도에서 빠른 속도로 반응 하게 된다.

Fig. 2에서 반응으로 인하여 무게가 감소하기 시작하는 온도는 F의 변화에 대하여 Fig. 1과 동일한 반응 온도 경향을 보이고 있다. 또한 Φ=0.8에서 Φ=1.0까지의 반응에서는 합성반응에 의한 질량감소가 증가 하였으나

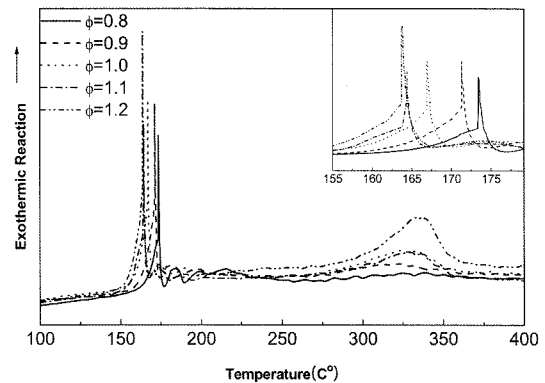


Fig. 1. Differential thermal analysis of the mixtures during solution combustion reaction.

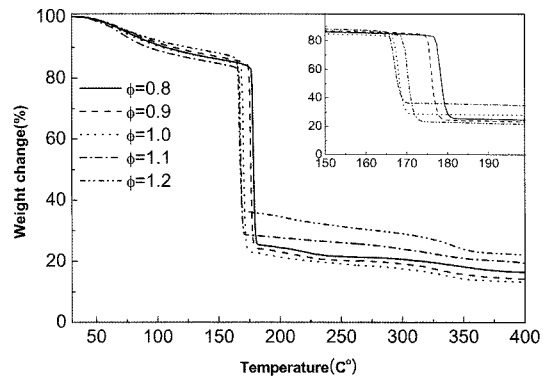


Fig. 2. Thermal gravimetry analysis of the mixtures during solution combustion reaction.

$\Phi = 1.1$ 과  $\Phi = 1.2$ 의 경우에는 질량 감소율이 감소하는 것이 나타났다. 이는 연료인 시트르산이 산소의 부족으로 나타나는 미연소가 증가하기 때문에 일어난 경향으로 판단된다. 일반적으로 용액 연소법에서 연료와 산화제의 비율인 F가 1일 때는 화학양론상태로 추가적인 산소의 공급이 없이 용액 연소 반응이 일어나며,  $F > 1$ ( $< 1$ )일 경우는 연료가 남게(부족)된다.<sup>2,5,9)</sup>

Fig. 3에 용액연소법으로 합성된  $\text{LaFeO}_3$  분말의 결정상을 알아보기 위해 XRD pattern을 나타내었다.  $\Phi = 0.8$ 인 경우 결정성이 뚜렷하게 나타났으며  $\text{LaFeO}_3$ 상으로 합성되었음을 알 수 있다(JCPDS file 37-1493). 앞에서 설명한 Pechini 법으로  $\text{LaFeO}_3$ 분말을 제조 시  $550^\circ\text{C}$ 이상에서 6시간 하소하여야  $\text{LaFeO}_3$ 의 결정화가 이루어지는 것<sup>10)</sup>에 비하여 용액연소법에서는  $400^\circ\text{C}$ 의 낮은 온도에서 결정화가 이루어지는 차이가 있다.  $\Phi$ 가 증가 할수록 결정화가 덜 일어나는 현상이 보이며  $\Phi = 1.2$ 일 경우에는 회절 피크의 강도가 매우 낮았다. 이는 Fig. 1과 Fig. 2에서 보듯이  $\Phi$ 값이 커짐에 따라 합성 반응이 낮은 온도

에서 일어나는 현상과 관계있을 것으로 생각된다.

Fig. 4는 용액연소법으로 제조된  $\text{LaFeO}_3$  분말에 10 wt%의 탄소를 첨가하여  $800^\circ\text{C}$ 까지 TGA분석을 하여 나타낸 것이다. 전체적으로  $400^\circ\text{C}$  전후에서 탄소의 연소가 시작되었으며, 연소가 종료되는 온도는  $\Phi = 0.9$ 일 때  $445^\circ\text{C}$ 로 가장 낮았으며  $\Phi = 1.2$ 일 때  $561^\circ\text{C}$ 로 가장 높게 나왔다. TGA에 의하여 합성 시 미연소 된 탄소의 량을 알 수 있었는데  $\Phi = 0.8$ 일 때 2 wt%,  $\Phi = 0.9$ 일 때 6 wt%,  $\Phi = 1.0$ 일 때 13 wt%,  $\Phi = 1.1$ 일 때 15 wt%, 그리고  $\Phi = 1.2$ 일 때 19%로 이는  $\Phi$ 가 클수록 미연소탄소량이 증가하는 것으로 나타났다.

$\text{LaFeO}_3$  분말을  $700^\circ\text{C}$ 에서 20분간 하소하여 미연소 탄소를 제거한 후 XRD pattern을 측정하여 Fig. 5에 나타내었다.  $700^\circ\text{C}$ 에서 하소하면 잔류 미연 탄소들이 연소하게 되며, 모든  $\Phi$ 조성에서  $\text{LaFeO}_3$  분말의 결정화가 완전히 이루어지는 것이 보이고 있다.

Fig. 6은 용액연소법으로 합성된  $\text{LaFeO}_3$  분말을  $700^\circ\text{C}$ 에서 20분간 하소 후 10 wt%의 탄소를 첨가한 분말과

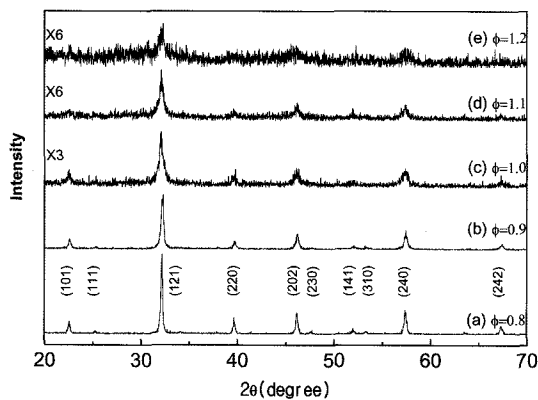


Fig. 3. X-ray diffraction of the  $\text{LaFeO}_3$  powders synthesized by solution combustion. (a)  $\Phi = 0.8$  (b)  $\Phi = 0.9$  (c)  $\Phi = 1.0$  (d)  $\Phi = 1.1$  (e)  $\Phi = 1.2$ .

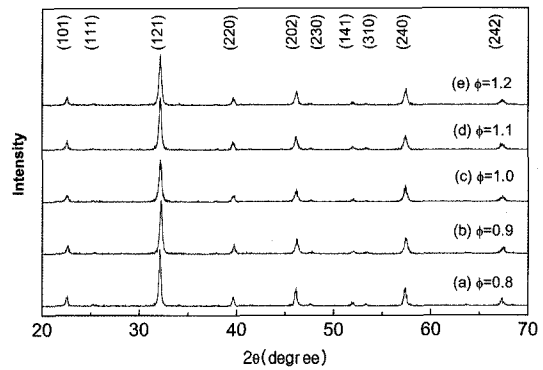


Fig. 5. X-ray diffraction of the  $\text{LaFeO}_3$  powders calcined at  $700^\circ\text{C}$  for 20 min. (a)  $\Phi = 0.8$ , (b)  $\Phi = 0.9$ , (c)  $\Phi = 1.0$ , (d)  $\Phi = 1.1$ , (e)  $\Phi = 1.2$ .

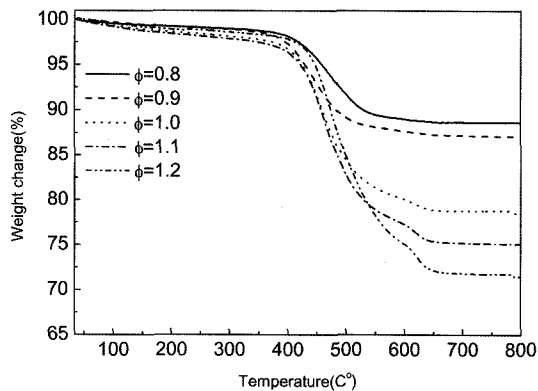


Fig. 4. Thermal gravimetry analysis of the mixture of as-synthesized  $\text{LaFeO}_3$  powders and 10wt% of carbon.

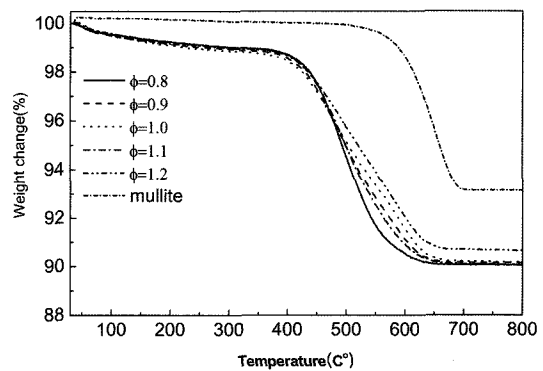


Fig. 6. Thermal gravimetry analysis of the mixture of  $\text{LaFeO}_3$  calcined at  $700^\circ\text{C}$  and 10 wt% carbon. Thermal gravimetry analysis of mullite with 7 wt% carbon was shown for comparison.

**Table 1.** The initial decomposition temperature, half-way temperature and final decomposition temperature of the as-synthesized LaFeO<sub>3</sub>, calcined LaFeO<sub>3</sub>, and mullite powders

		Initial decomposition temperature(°C)	Half-way temperature(°C)	Final decomposition temperature(°C)
Φ = 0.8	as-synthesized	415	470	525
	calcined	432	501	569
Φ = 0.9	as-synthesized	392	445	498
	calcined	419	513	607
Φ = 1.0	as-synthesized	411	469	527
	calcined	412	520	628
Φ = 1.1	as-synthesized	413	476	539
	calcined	426	509	591
Φ = 1.2	as-synthesized	437	499	561
	calcined	420	530	639
	mullite	592	639	685

물라이트에 7 wt%의 탄소를 첨가한 분말을 800°C까지 TGA분석을 하여 그 특성을 나타낸 것이다. Table 1에 Φ에 따른 탄소 연소 온도를 정리 하였다. 물라이트의 경우 탄소 연소온도가 탄소 자체의 연소온도와 별 차이 없는 것으로 보인다. PM 포집용 세라믹 모노리쓰 필터로서 코디어라이트, 물라이트, SiC 등의 내화성 재료가 이용되고 있는데, 이들 재료는 탄소 축매 특성이 없으므로 LaFeO<sub>3</sub> 분말을 필터 내벽에 코팅함으로써 탄소연소 효율을 높일 수 있을 것으로 기대된다. LaFeO<sub>3</sub>의 경우 700°C에서 하소한 분말은 하소 전의 분말보다 30~70°C 정도 상승한다. 이는 하소 시 분말 입도의 증가 때문인 것으로 생각된다. 전체적으로 탄소는 500~530°C(Half-way temperature)에서 연소 되며 이는 축매가 없을 때의 탄소의 연소 온도인 650°C에 비하여 120~150°C정도 낮은 온도이다.

#### 4. 결 론

본 실험에서는 용액연소법을 사용하여 LaFeO<sub>3</sub>분말을 제조 하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 용액연소법을 사용하여 비교적 낮은 온도인 400°C에서 짧은 시간 내에 LaFeO<sub>3</sub>분말을 합성할 수 있었다. 연료/산화제의 비율이 낮을 수 록 결정화도가 높았고, 700°C에서 하소 하면 모든 비율에서 결정화가 이루어지는 것을 알 수 있었다. 하소 전의 LaFeO<sub>3</sub>분말은 445~449°C에서 탄소가 연소되었고, 하소 후에는 501~530°C에서 연소되었다. 이는 탄소의 연소온도를 120~150°C정도 낮출 수 있는 것이다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업자원부 에너지관리공단 에너지기술학술진흥사업의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. D. Fino, P. Fino, G. Saracco and V. Specchia, Chem. Eng. Science, **58**, 951 (2003).
2. S. Specchia, A. Civera and G. Saracco, Chem. Eng. Science, **59**, 5091 (2004).
3. M. A. Hasan, M. I. Zaki, K. Kumari and L. Pasupulety, Thermochemica Acta, **320**, 26 (1998).
4. M. Sadakane, T. Asanuma, J. Kubo and W. Ueda, Chem. Mater., **17**(13), 3546 (2005).
5. K. R. Lee, W. W. Kim and S. Park, J. Kor. Ceram. Soc., **38**(8), 765 (2001).
6. T. Mathews, Mater. Sci. Eng. B, **B78**, 39 (2000).
7. G. R. Rao, H. R. Sahu and B. G. Mishra, Colloids Surf. A, **220**, 261 (2003).
8. Y. P. Fu and C. H. Lin, J. Alloys Compd., **354**, 232 (2003).
9. K. Deshpande, A. Mukasyan and A. Varma, Chem. Mater., **16**(24), 4896 (2004).
10. M. Popa, J. Frantti and M. Kakihana, Solid State Ionics, **154-155**, 437 (2002).